

⑫ 公開特許公報(A)

平3-39306

⑨ Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 平成3年(1991)2月20日
C 08 F 220/12	MMC	8620-4 J	
220/18	MLY	8620-4 J	
220/26	MML	8620-4 J	
// C 08 F 220/20	MMV	8620-4 J	
299/02	MRS	7445-4 J	

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

⑭ 発明の名称 (メタ) アクリロイル基を側鎖に含有する新規重合体の製造法

⑮ 特 願 平1-173546

⑯ 出 願 平1(1989)7月5日

⑰ 発 明 者	松 本 昭	兵庫県宝塚市中山五月台4-7-24
⑰ 発 明 者	池 田 順 一	大阪府大阪市旭区新森5丁目4番31号 ラ・トゥール302号
⑰ 出 願 人	松 本 昭	兵庫県宝塚市中山五月台4-7-24
⑰ 出 願 人	共栄社油脂化学工業株式会社	大阪府大阪市中央区谷町9丁目1番18号 住友生命谷町ビル内
⑰ 代 理 人	弁理士 安達 光雄	外1名

明 細 書

1. 発明の名称 (メタ) アクリロイル基を側鎖に含有する新規重合体の製造法

2. 特許請求の範囲

1. 多官能(メタ)アクリレート及び単官能(メタ)アクリレートを0.5~20モル対99.5~80モルの比とし、系中の総モノマー濃度が1モル当たり2モル以下であり、単官能(メタ)アクリレートに対する良溶媒中にてラジカル共重合させることを特徴とする重量平均分子量が $2 \times 10^4 \sim 10^5$ である(メタ)アクリロイル基を側鎖に含有する(メタ)アクリル重合体の製造方法。

2. 多官能(メタ)アクリレートが、分子量700以下であり、

(1)一般式



(式中、Rは水素原子又はメチル基を表わし、xは2~10の整数、nは1~4の整数であ

る)で表わされるジ(メタ)アクリレート、及び

(2)主鎖の炭素数が1~12であるポリオールのもり(メタ)アクリレート

から選ばれた少なくとも1種である請求項1記載の(メタ)アクリル重合体の製造法。

3. 単官能(メタ)アクリレートが、分子量160以上の分子量を有する請求項1記載の(メタ)アクリル重合体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、各種高分子材料の高機能化、高性能化のための有用な材料となる(メタ)アクリロイル基を側鎖に含有する新規重合体の製造方法に関するものである。

(従来の技術)

近年の高分子工業の著しい発展に伴い、多種多様な高分子材料が広範な分野にて用いられている。特にここ数年来、工業製品の高品位化、高性能化、高機能化などに伴って、より優れた

材料の開発が進められている。

そのような中で従来より、塗料、粘・接着剤、インキ、繊維処理剤、合成樹脂板等の広範な分野において、その反応性の高さから(メタ)アクリル系単量体が多用されており、加えて最近では、その工業的重要性の増大のため、新規(メタ)アクリル系単量体の開発研究が活発に展開されている。従つて、市場における(メタ)アクリル系単量体の種類は年々増加しており、それも用途の多様化に対応して高分子量化する傾向にある。例えば、分子鎖の片末端に(メタ)アクリロイル基を有し、分子量が約千から数万の比較的低分子ポリマー(マクロマーあるいはマクロモノマーなどと呼ばれている)があり、これらはビニル単量体と共重合させると種々のグラフトポリマーが容易に得られるところから、ミクロ相分離構造、両親媒性、界面活性などの物性と機能の複合化が必要な分野で、つまり、接着剤、粘着剤、相溶化剤、医用材料などとして広く応用検討が行われている。

たものとは別に、新しいタイプの(メタ)アクリロイル基を含有する反応性オリゴマーあるいはポリマーの開発は緊急を要する工業的重要課題であり、これを市場に安価に、かつ多量に供給可能となれば、ひいては広く産業界に計り知れない利益を及ぼすことは明白である。

従つて本発明の目的は上記の従来技術におけるような多段階からなる煩雑な反応操作を経ることなく、簡便な反応操作による新しいタイプの(メタ)アクリロイル基を側鎖に含有する反応性オリゴマーあるいはポリマーの製造法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者等はラジカル重合時、分子量160以上の単官能(メタ)アクリレートと、多官能(メタ)アクリレートとを一定範囲内の組成とし、系中の総モノマー濃度を1モル当たり2モル以下として、単官能(メタ)アクリレートに対する良溶媒を用いるという条件下において、はじめに(メタ)アクリロイル基を側鎖に含有

一方、分子鎖中に複数個の(メタ)アクリロイル基を含有する反応性オリゴマーあるいはポリマーは、それ自身光硬化型あるいは熱硬化型樹脂として広範な工業的用途を有するのみならず、他の樹脂と混合することによつて新たな機能性付与や加工性付与などが容易に行えるところから、様々な角度から検討され、開発されて来ている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、これら従来の製造法としては、官能基をもつビニル単量体との共重合あるいは重合体に化学反応を施すことによつて分子鎖中に所望の官能基を導入し、それに(メタ)アクリロイルクロリド、グリシジル(メタ)アクリレートなどを反応させるといった多段階からなる煩雑な高分子反応操作を必要とするのが現状であり、供給能力も限定されている。従つて製品は必然的に高価なものとなり、限定された用途に一部用いられているにすぎない。換言すれば、上述のように高分子の反応を経て合成され

する反応性オリゴマーまたはポリマーを製造することに成功した。

本発明は、これまでの常識であつた単官能(メタ)アクリレートと多官能(メタ)アクリレートとのラジカル共重合では反応の進行中に容易にゲル化してしまうとの考えをブレイクスルーした点にあり、詳細にはゲル化をもたらず生長ポリマーラジカルとプレポリマー中の側鎖(メタ)アクリロイル基との橋かけ反応を主として単官能(メタ)アクリレートの側鎖置換基の立体効果を利用することにより制御し得たのである。

即ち、本発明は分子量が700以下であり、
(1)一般式



(式中、Rは水素原子又はメチル基を表わし、xは2～10の整数、nは1～4の整数である)で表わされるジ(メタ)アクリレート及び

(2)主鎖の炭素数が1~12であるポリオールの
ポリ(メタ)アクリレート

から選ばれた少なくとも1種である多官能(メ
タ)アクリレート及び160以上の分子量を有
する単官能(メタ)アクリレートを0.5~20
モル対99.5~80モルの比とし、系中の総モ
ノマー濃度が1モル当たり2モル以下であり、単
官能(メタ)アクリレートに対する良溶媒中に
てラジカル共重合させることを特徴とする重畳
平均分子量が $2 \times 10^4 \sim 10^6$ である(メタ)ア
クリロイル基を側鎖に含有する(メタ)アクリ
ル重合体の製造方法である。

以下、本発明について更に詳しく説明する。

本発明で使用する多官能(メタ)アクリレ
ートとは分子量が700以下であり、

(1)一般式



(式中、Rは水素原子又はメチル基を表わし、

xは2~10の整数、nは1~4の整数であ

り、ポリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロ
ールプロパンジ(メタ)アクリレート、ジトリ
メチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、
ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)ア
クリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、
グリセリントリ(メタ)アクリレート、ジグリ
セリンジ(メタ)アクリレート、ジグリセリ
ントリ(メタ)アクリレート、ジグリセリ
ンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリス
リトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエ
リスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペン
タエリスリトールテトラ(メタ)アクリレ
ート、ジペンタエリスリトールジ(メタ)ア
クリレート、ジペンタエリスリトールトリ
(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリ
トールヘキサ(メタ)アクリレート、トリシ
クロデカンジオールジ(メタ)アクリレート、
ジメチロールプロ
ピオンジ(メタ)アクリレート、トリス(2-
ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸のジ又は

る)で表わされるジ(メタ)アクリレート、

(2)主鎖の炭素数が1~12であるポリオールの
ポリ(メタ)アクリレート

から選ばれた少なくとも1種であるが、具体的
には、エチレングリコールジ(メタ)アクリ
レート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリ
レート、トリエチレングリコールジ(メタ)ア
クリレート、テトラエチレングリコールジ(メ
タ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メ
タ)アクリレート、ジプロピレングリコール
ジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリ
コールジ(メタ)アクリレート、テトラプロピ
レングリコールジ(メタ)アクリレート、テ
トラメチレングリコールジ(メタ)アクリレ
ート、1,5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリ
レート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)ア
クリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)
アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メ
タ)アクリレート、トリメチロールプロ
パンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロ

リ(メタ)アクリレートなどが挙げられるが、
特に好ましくはトリメチロールプロパントリ
(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール
のトリ又はテトラ(メタ)アクリレートである。
これらの単量体は、単独であるいは2種類以上混
合して用いることができる。

本発明で使用する単官能(メタ)アクリレ
ートとは、分子量が160以上であり、具体的
にはヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル
(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリ
レート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル
(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)ア
クリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、
トリデシル(メタ)アクリレート、テトラデ
シル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メ
タ)アクリレート、ヘプタデシル(メタ)アクリ
レート、オクタデシル(メタ)アクリレート、ノ
ナデシル(メタ)アクリレート、エイコサ(メ
タ)アクリレート、ジエイコサデシル(メタ)
アクリレートなどのアルキル(メタ)アクリレ

ートとそれらの異性体、ノルマルおよびイソボロニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、トリシクロ(5・2・1・0^{1,1'})デカニル(メタ)アクリレートなどの脂環式アルコールの(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、テトラもしくはヘキサエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ヘプタもしくはオクタもしくはノナエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ペンタもしくはヘキサプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ノナプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ドデカプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド7モル及びプロピレンオキサイド3モルのランダムもしくはブロック重合体、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド10モル及びテトラヒドロフラン5

モルのランダムもしくはブロック重合体、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシノナポリエチレングリコール(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸のアルキレンオキサイド付加物もしくはアルコキシアルキレンオキサイド付加物、ヘキサフルオロイソプロピル(メタ)アクリレート、オクタフルオロペンチル(メタ)アクリレート、ヘプタデカフルオロデシル(メタ)アクリレートなどのフッ素含有(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどの窒素含有(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルアジドホスフエートなどの有機酸もしくは無機酸含有(メタ)アクリレート、フェノ

キシエチル(メタ)アクリレート、ノニルフェニルオキシデカエチレングリコール(メタ)アクリレートなどアリール基含有(メタ)アクリレート、2,2,6,6-テトラメチルピペリジニル(メタ)アクリレートなどのヒンダードアミン含有(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの ϵ -カプロラクトン又は β -メチル- δ -バレロラクトン付加物などが挙げられる。これらの単量体は単独であるいは2種類以上混合して用いることができる。

これら多官能(メタ)アクリレートと単官能(メタ)アクリレートは0.5~20モル対995~80モルの比とする。

多官能(メタ)アクリレートが20モルを超えた場合、換言すれば単官能(メタ)アクリレートが80モル未満の場合、重合反応において、単官能(メタ)アクリレートの側鎖置換基による立体効果が十分に発現されず、重合体は不溶化、つまりゲル化してしまう。また多官能(メ

タ)アクリレートが0.5モル未満の場合、換言すれば単官能(メタ)アクリレートが99.5モルを超えた場合、重合体の合成は容易であるが、得られた重合体は有効な架橋を形成するのに必要な量の(メタ)アクリロイル基を含まず、工業的な価値が大きく低下することになる。

なお、本発明の重合体は基本的には上記単量体より成るが他の単量体、例えば(メタ)アクリル酸やアクリロイルプロピオン酸、メチル(メタ)アクリレート等の分子塩160未満の単官能(メタ)アクリレート、酢酸ビニル、スチレンなどのビニル単量体をゲル化しない範囲内例えば30モル%以内で添加してもよい。

本発明において、系中の総モノマー濃度は1 ℓ 当たり2モル(以下2モル/ ℓ と示す)以下とする。2モル/ ℓ を超えると系内の粘度が上がり、単官能(メタ)アクリレートの側鎖置換基による立体効果が十分に発現されず、重合体は不溶化、つまりゲル化してしまう。

重合時の溶媒は、単官能(メタ)アクリレー

トに対する良溶媒であればよく、具体的には、単官能（メタ）アクリレートの側鎖が長鎖アルキル基の場合、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタンなど極性の低い溶媒を用い、また、単官能（メタ）アクリレートの側鎖が極性の高いものである場合、上記溶媒に加え、メタノール、エタノールなどのアルコール類、アセトン、エチルメチルケトンなどのケトン類、酢酸ブチルなどのエステル類、ジオキサンなどのエーテル類、ブチルセロソルブなどのセロソルブ系溶剤など極性の高い溶媒も用いることができる。

重合開始剤としては、通常のラジカル重合開始剤を用いることができ、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル（以下AIBNと略す）などのアゾ系化合物やベンゾイルパーオキサイド（以下BPOと略す）ラウリロイルパーオキサイド（以下LPOと略す）3, 3', 4, 4'-テトラ（*t*-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン（以下BTBと略す）などの過酸化物を単

換言すれば、分子中に（メタ）アクリロイル基を含まない重合体も生成することになる為、好ましくない。一方10⁵を越えると、重合体の溶融粘度が非常に高くなり、加工性が著しく悪くなる、あるいは他の樹脂との相溶性も低下するなどの不都合を生じるので好ましくない。なお、重量平均分子量の測定は、大塚電子機製ダイナミック光散乱光度計DLS-700を用い、THFを測定溶媒とし、30℃にて測定した。

（作 用）

本発明方法は、使用する単官能（メタ）アクリレートとして分子量が160より大なるものを用いることにより、重合体主鎖の側鎖置換基の立体効果により、ゲル化を生ぜしめることなくアクリロイル基を側鎖に有する新規重合体を製造できる。

（実施例）

以下、実施例および参考例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例および参考例にのみ限定されるものではない。

独あるいは2種類以上混合して用いる。

反応温度は、通常のラジカル重合が行なえる温度、例えば約40～130℃であればよい。

必要に応じて、連鎖移動剤、例えばラウリルメルカブタンやメルカプトプロピオン酸などを用いることにより、重合度を調節することができる。

反応終了後、貯蔵安定性を付与する為に、熱重合禁止剤、例えば、*p*-メトキシフェノール、ヒドロキノン、BHTなどを数十～数千ppm添加する。

重合体は、反応液を減圧下溶媒を留去して得るか、沈殿剤中に投入することにより再沈精製して得る。

本発明の重合体の重量平均分子量は $2 \times 10^5 \sim 10^6$ であり、好ましくは $3 \times 10^5 \sim 10^6$ である。

重量平均分子量が 2×10^5 未満の場合、重合体の鎖長が短いため、重合体中に側鎖（メタ）アクリロイル基が平均1個以下になってしまう。

なお、実施例における¹H-NMRの測定は、日本電子機製、GSX-400を用い、使用溶媒はCDCl₃、測定温度は27℃とした。重合体中の側鎖（メタ）アクリロイル基の含有量は、既知量の標準物質を添加した試料溶液の¹H-NMRスペクトルより求めた。

実施例 1

ラウリルメタクリレート（共栄社油脂化学工業機製ライトエステルL）12.08g（0.475モル）、テトラエチレングリコールジメタクリレート（同社製ライトエステル4EG）8.3g（0.025モル）、AIBN 3.3gを混合し、ベンゼンで全容を1ℓとして反応溶液を調製した。これを攪拌装置、冷却管、温度計および窒素導入管を備えた2ℓ四ツ口フラスコ中に仕込み、窒素気流中、50℃にて10時間ラジカル共重合を行なった。反応終了後、反応液を冷却し、*p*-メトキシフェノール200ppmを加えて重合を停止させたのち、沈殿剤であるメタノール中に投入して重合体を析出させた。極微量の未反応

モノマーを除去する為、生成重合体をベンゼンに再度溶解後、メタノール中に投入し、再沈精製した。得られた重合体は、減圧下に溶媒を完全に除去したのち秤量したところ119gで収率は92%であつた。このものの400 MHz-¹H-NMR スペクトルには、主成分であるラウリルメタクリレート単位に相当するピークに加え、側鎖メタクリロイル基のビニルメチレンプロトンに相当するピークが $\delta = 5.7$ ppm および $\delta = 6.2$ ppm に検出された。これを別途定量したところ、重合体1kg中に0.14モルのメタクリロイル基が存在することが判明した。以下、0.14モル/kg樹脂と表記する。また、この重合体の重量平均分子量 \bar{M}_w は 6.5×10^4 であつた。

実施例 2

実施例1において、ラウリルメタクリレートの代わりに2-エチルヘキシルアクリレート（共栄社油脂化学工業製ライトアクリレートEH-A）90.3g（0.49モル）、テトラエチレングリコールジメタクリレートの代わりにト

トアクリレート1.6HX-A）6.3g（0.028モル）とした以外は同一条件にて反応および精製を行なつた。収量166g、収率88%であつた。得られた重合体の¹H-NMRより、側鎖アクリロイル基のビニルメチレンピークが $\delta = 5.9$ および $\delta = 6.5$ ppm にビニルメチンピークが $\delta = 6.2$ ppm に検出され、0.10モル/kg樹脂の側鎖アクリロイル基が存在することが判明した。本重合体の重量平均分子量は 7.1×10^4 であつた。

実施例 4

実施例1において、ラウリルメタクリレートの代わりにパーフルオロオクチルエチルアクリレート（共栄社油脂化学工業製ライトアクリレートFA-108）277.8g（0.48モル）、テトラエチレングリコールジメタクリレートの代わりにエチレングリコールジメタクリレート（同社製ライトエステルEG）4.0g（0.02モル）とし、さらにn-ブチルアクリレート16.1g（0.125モル）を加え、溶媒を酢酸ブチルとした以外は同一条件にて反応および精製を行

リメチロールプロパントリメタクリレート（同社製ライトエステルTMP）3.4g（0.01モル）、及びアクリル酸4.7g（0.065モル）とした以外は実施例1と同一条件にて反応および精製を行なつた。収量88g、収率89%であつた。得られた重合体の¹H-NMRより側鎖メタクリロイル基のビニルメチレンピークが $\delta = 5.7$ および $\delta = 6.2$ ppm に検出され0.14モル/kg樹脂の側鎖メタクリロイル基が存在することが判明した。また、本重合体の重量平均分子量は 2.5×10^4 であつた。

実施例 3

実施例1において、ラウリルメタクリレートの代わりにイソオクチルアクリレート（共栄社油脂化学工業製ライトアクリレートIO-A）46.4g（0.252モル）とステアリルアクリレート（同社製ライトアクリレートS-A）136.2g（0.42モル）を、テトラエチレングリコールジメタクリレートの代わりに1,6-ヘキサンジオールジアクリレート（同社製ライ

ア）27.1g、収率91%であつた。得られた重合体の¹H-NMRより側鎖メタクリロイル基のビニルメチレンピークが $\delta = 5.7$ ppm および $\delta = 6.2$ ppm に検出され、0.05モル/kg樹脂の側鎖メタクリロイル基が存在することが判明した。本重合体の重量平均分子量は 4.5×10^4 であつた。

参考例 1

実施例1で得られた重合体80重量部、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート20重量部および光重合開始剤として2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン（メルクジヤパン製Darocur #1173）3.0重量部を十分に混合したのち、コロナ放電処理を施したPETフィルム上に10μmの膜厚になるようにバーコーターにて均一に塗付した。これを高圧水銀灯（80W/cm）のランプ下10cmの位置にて紫外線硬化させた（コンベア速度6m/分2回パス）得られたUV粘着剤の接着強度は1.8kg/25mmであつた。これより実施例1

の重合体はUV硬化型粘着剤用ベースレジンに適していることが判明した。

参考例 2

実施例2で得られた重合体90重量部、1,6-ヘキサジオールジアクリレート10重量部、Darocur #1173 3.0重量部を十分に混合したのち、コロナ放電処理を施したPETフィルム上に10μmの膜厚になるようにバーコーターにて均一に塗付した。この接着強度は2.0 kg/25 mmであつた。これを参考例1と同一条件にてUV硬化したのち、接着強度は0.03 kg/25 mmであつた。これより、実施例2の重合体はUVはくり型粘着剤用ベースレジンとして適していることが判明した。

なお、参考例中、接着力試験は粘着剤を塗付したPETフィルムを2.5 cm×1.0 cmに切り、ステンレス板に室温で2 kgロール2往復で貼り付け1週間放置後、初期接着力を25℃、180°剝離、引張速度300 mm/分の条件下にて測定した。

比較例

実施例1において、ラウリルメタクリレート
の代わりにメチルメタクリレート（共栄社油脂
化学工業製ライトエステルM）47.8 g（
0.475モル）とした以外は同一条件にて合成
を試みたが反応中に増粘し、ゲル化してしまつ
た。

〔発明の効果〕

本発明によれば各種高分子材料の高機能化、
高性能化の為に有用な材料となる（メタ）アク
リロイル基を側鎖に含有する新規重合体が得ら
れる。

特許出願人 松 本 昭

同 共栄社油脂化学工業株式会社

代 理 人 安 達 光 雄

同 安 達 智

